

(9) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 5-9154	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-9154
(43) 【公開日】 平成 5 年 (1993) 1 月 19 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1993 (1993) January 19 day
(54) 【発明の名称】 パラオキシ安息香酸の製造法	(54) [Title of Invention] PRODUCTION METHOD OF P-HYDROXYBENZOIC ACID
(51) 【国際特許分類第 5 版】	(51) [International Patent Classification 5th Edition]
C07C 65/03            A 8930-4H	C07C 65/03            A 8930-4H
51/15                6742-4H	51/15                6742-4H
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 3	[Number of Claims] 3
【全頁数】 5	[Number of Pages in Document] 5
(21) 【出願番号】 特願平 3-160227	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 3-160227
(22) 【出願日】 平成 3 年 (1991) 7 月 1 日	(22) [Application Date] 1991 (1991) July 1 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 000001258	[Applicant Code] 000001258
【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社	[Name] KAWASAKI STEEL CORPORATION (DB 69-053-8244)
【住所又は居所】 兵庫県神戸市中央区北本町通 1 丁目 1 番 28 号	[Address] Hyogo Prefecture Kobe City Chuo-ku Kita Honmachi-dori 1-1-28
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 堀 田 次 男	[Name] Hotta next man
【住所又は居所】 千葉県千葉市川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内	[Address] Inside of Chiba Prefecture Chiba City Kawasaki-cho 1 Kawasaki Steel Corporation (DB 69-053-8244) technology research headquarters
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 鈴木 敏 信	[Name] Suzuki Satoshi trust
【住所又は居所】 千葉県千葉市川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内	[Address] Inside of Chiba Prefecture Chiba City Kawasaki-cho 1 Kawasaki Steel Corporation (DB 69-053-8244) technology research headquarters
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 松 浦 明 徳	[Name] Matsuura Akinori

【住所又は居所】千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

[Address] Inside of Chiba Prefecture Chiba City Kawasaki-cho 1 Kawasaki Steel Corporation (DB 69-053-8244) technology research headquarters

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【目的】 パラオキシ安息香酸を、工程が単純であり、安価に製造できる方法の開発。

[Objective] P-hydroxybenzoic acid, step is simple, development of method which can be produced in inexpensive.

【構成】 タール系ナフタレン油から、水酸化カリウム水溶液を使用してタール酸を抽出し、次いで、得られたタール酸カリウムの水溶液に、フェノールおよび／または置換フェノール類と液状炭化水素類とを添加した後、不活性雰囲気下、共沸脱水等を行なって水分を完全に除去し、残留した液状炭化水素類とタール酸カリウムを含むスラリー状物質を炭酸ガスと反応させるパラオキシ安息香酸の製造法。

[Constitution] From tar naphthalene oil, using potassium hydroxide aqueous solution, slurry which includes the liquid state hydrocarbons and tar acid potassium where it extracts tar acid, in aqueous solution of the tar acid potassium which next, is acquired, after adding phenol and/or substituted phenol and with liquid state hydrocarbons, under inert atmosphere, doing azeotropic boiling dehydration, etc remove moisture completely, remain production method of p-hydroxybenzoic acid which reacts with the carbon dioxide gas.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】 タール酸と炭酸ガスからパラオキシ安息香酸を製造する方法であって、

[Claim 1] Being a method which produces p-hydroxy benzoic acid from tar acid and carbon dioxide gas,

タール系ナフタレン油中のタール酸を水酸化カリウム水溶液で抽出する第1工程、

1st step which extracts tar acid in tar naphthalene oil with potassium hydroxide aqueous solution.

前記第1工程によって抽出されたタール酸カリウムの水溶液にフェノールおよび／または置換フェノール類を加え、更に液状炭化水素類を加えた後に、不活性雰囲気下、水分を該液状炭化水素類の一部と共沸させて除去する第2工程、

After furthermore adding liquid state hydrocarbons to a aqueous solution of tar acid potassium which is extracted by aforementioned 1st step including phenol and/or substituted phenol, under the inert atmosphere, portion and azeotropic boiling of said liquid state hydrocarbons doing moisture, 2nd step which it removes.

前記第2工程で得られたスラリー状物質に炭酸ガスを反応させ、パラオキシ安息香酸を製造する第3工程、

Carbon dioxide gas reacting to slurry which is acquired with the aforementioned 2nd step, 3rd step which produces p-hydroxybenzoic acid.

を含むことを特徴とするパラオキシ安息香酸の製造法。

Production method of p-hydroxybenzoic acid which designates that it includes as feature.

【請求項2】 前記第2工程と前記第3工程との間に、第2工程で得られた共沸後に残留する液状炭化水素類とタール酸カリウムを含むスラリー状物質を、100℃を超える温度下で完全に脱水する工程を行なう請求項1に記載のパラオキシ安息香酸の製造法。

[Claim 2] With aforementioned 2nd step and aforementioned 3rd step, slurry which includes liquid state hydrocarbons and tar acid potassium which remain after azeotropic boiling which is acquired with 2nd step, under temperature which exceeds the 100 °C completely dehydration production method of p-hydroxybenzoic acid which is stated in the Claim 1 which does step which is done.

【請求項3】 前記液状炭化水素類が、灯油、軽油および重油から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載のパラオキシ安息香酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、樹脂原料等として有用なパラオキシ安息香酸の安価な製造方法に関する。

【0002】パラオキシ安息香酸の製造に際しては、一般に、高純度のフェノールを出発原料とし、それに水酸化カリウムを反応させてフェノールカリウムを製造し、その後にフェノールカリウムに炭酸ガスを反応（コルベ・シュミット反応と呼ばれる）させる方式が採用されている。

【0003】そして、実際には、フェノールの水酸化カリウム水溶液を調整した後、水分の除去工程、すなわちアルキルベンゼン類または灯油等を用いて共沸脱水する工程を行ない、次に、灯油または軽油を反応媒体として存在させてコルベ・シュミット反応を行なう方式が採用されている。

【0004】しかし、原料に高純度のフェノールを使用する前記方式では、原料費が高く、その結果、パラオキシ安息香酸の価格も高価となり、経済的ではない。

【0005】一方、安価な原料を用いたパラオキシ安息香酸の製造法も提案されている。一例を挙げると、ナフタレン油中のタール酸（フェノール、クレゾール類、キシレノール類を含む混合物）からクレゾール酸（精製タール酸）を分離回収し、それを出発原料として用いる方法である。

【0006】この方法におけるクレゾール酸の分離回収までの工程は、以下の通りである。すなわち、ナフタレン油中のタール酸を水酸化ナトリウム水溶液を用いてタール酸ナトリウムとして抽出し、抽出したタール酸ナトリウムの水溶液に炭酸ガス含有の燃焼排ガスを吹き込んで中和処理する。次に、遊離するタール酸を分取し、その後蒸留精製してクレゾール酸を分離回収するのである。

【0007】しかし、このようにして得たクレゾール酸を出発原料として用い、コルベ・シュミット反応によってパラオキシ安息香酸を製造する方法は、ナフタレン油からフェノールカリウムを得るまでの操作が、ソーダ塩化、遊離化、カリ塩化の工

[Claim 3] Aforementioned liquid state hydrocarbons, production method of p-hydroxybenzoic acid which is stated in the Claim 1 or 2 which is at least 1 kind which is chosen from illuminating oil, gas oil and heavy oil.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards inexpensive manufacturing method of useful p-hydroxybenzoic acid as resin starting material etc.

[0002] At time of production of p-hydroxybenzoic acid, generally, it designates the phenol of high purity as starting material, potassium hydroxide reacts to that and produces phenol potassium, after that system which reaction (It is called Kolbe-Schmitt reaction) is done has been adopted carbon dioxide gas for phenol potassium.

[0003] And, it does step which after adjusting potassium hydroxide aqueous solution of phenol, the azeotropic boiling dehydration is done, to fact removal process of water namely making use of the alkylbenzene or illuminating oil etc, next, it exists and with illuminating oil or the gas oil as reaction medium system which does Kolbe-Schmitt reaction is adopted.

[0004] But, with aforementioned system which uses phenol of high purity for starting material, materials cost is high, as a result, also price of the p-hydroxybenzoic acid becomes expensive, it is not a economic.

[0005] On one hand, also production method of p-hydroxybenzoic acid which uses inexpensive starting material is proposed. When one example is listed, it is a method which separation and recovery does cresol acid (Refining tar acid) from tar acid (phenol, cresol and xyleneol are included mixture) in naphthalene oil, uses that as starting material.

[0006] Step to separation and recovery of cresol acid in this method is as follows of the. It extracts tar acid in namely, naphthalene oil as tar acid sodium making use of the sodium hydroxide water solution, blowing combustion exhaust gas of carbon dioxide gas content in aqueous solution of tar acid sodium which is extracted neutralizing treatment it does. Next, fraction collection it does tar acid which separates, after that distillation purification does and separation and recovery does cresol acid.

[0007] But, to use cresol acid which it acquires in this way as starting material because as for method which produces p-hydroxybenzoic acid with Kolbe-Schmitt reaction, until phenol potassium is obtained from

程を経ることになるので、複雑であるばかりでなく、経済的にも合理的とはいえない。

【0008】また、前記の如く、従来のパラオキシ安息香酸の製造に際しては、コルベ・シュミット反応を行なう前に、反応系内の水分を除去するために、共沸脱水の工程が加えられている例がある。

【0009】コルベ・シュミット反応の際に、原料調製時の残留水分や反応媒体も含めて、低沸点の化合物が存在すると、これらの蒸気による分圧の影響が出現し、二酸化炭素の分圧の調整が困難となる。また、残留水分は、反応収率の低下を招く。

【0010】従って、低沸点（約200℃以下）留分を、事前に蒸留処理で分離する工程を加えるのは好ましいが、これも、操作を複雑とし、かつ、コストの上昇を招く。

【0011】さらに、この共沸脱水の工程に用いる有機溶媒の選択も、コストに大きく影響するが、ナフタレン油中のタール酸からパラオキシ安息香酸を製造するに際し、共沸脱水の工程に液状炭化水素類を使用する例は見当たらない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事実に鑑みてなされたものであり、樹脂原料等として有用なパラオキシ安息香酸の製造法であって、工程が単純であり、安価なタール酸を原料として安価にパラオキシ安息香酸を製造することが可能な方法の提供を目的とする。

【0013】本発明は、タール酸と炭酸ガスからパラオキシ安息香酸を製造する方法であって、タール系ナフタレン油中のタール酸を水酸化カリウム水溶液で抽出する第1工程、前記第1工程によって抽出されたタール酸カリウムの水溶液にフェノールおよび/または置換フェノール類を加え、更に液状炭化水素類を加えた後に、不活性雰囲気下、水分を該液状炭化水素類の一部と共沸させて除去する第2工程、前記第2工程で得られたスラリー状物質に炭酸ガスを反応させ、パラオキシ安息香酸を製造する第3工程を含むことを特徴とするパラオキシ安息香酸の製造法を提供するものである。

naphthalene oil, operation, means to pass the step of sodium salt conversion, separation conversion and potassium chloride, not only it is complicated, rational you cannot call to either the economic.

[0008] In addition, as though it is a description above, before doing the Kolbe-Schmitt reaction at time of production of conventional p-hydroxybenzoic acid, in order to remove the moisture inside reaction system, there is an example where step of the azeotropic boiling dehydration is added.

[0009] Case of Kolbe-Schmitt reaction, including also residual water content and reaction medium at the time of starting material preparation, when compound of low boiling point exists, influence of the partial pressure with these vapor appears, adjustment of partial pressure of the carbon dioxide becomes difficult. In addition, residual water content causes decrease of reaction yield.

[0010] Therefore, it is desirable to add step which separates low boiling point (Approximately 200 °C or below) distillation fraction, in advance with distillation, but this, operation is made complicated, at same time, rise of cost is caused.

[0011] Furthermore, it has an influence also selection of organic solvent which is used for step of this azeotropic boiling dehydration, on cost largely, but when the p-hydroxybenzoic acid is produced from tar acid in naphthalene oil, example which uses the liquid state hydrocarbons for step of azeotropic boiling dehydration is not found.

[0012]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, considering to above-mentioned fact, it is something which you can do, being a production method of useful p-hydroxybenzoic acid as resin starting material etc, the step is simple, offer of method whose it is possible to produce the p-hydroxybenzoic acid in inexpensive with inexpensive tar acid as starting material is designated as the object.

[0013] As for this invention, being a method which produces p-hydroxybenzoic acid from the tar acid and carbon dioxide gas, 1st step which extracts tar acid in naphthalene oil with potassium hydroxide aqueous solution. After furthermore adding liquid state hydrocarbons to aqueous solution of tar acid potassium which is extracted by aforementioned 1st step including phenol and/or substituted phenol, under the inert atmosphere, portion and azeotropic boiling of said liquid state hydrocarbons doing moisture, 2nd step which it removes carbon dioxide gas reacting to slurry which is acquired with the aforementioned 2nd step, it is something which

【0014】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明は、出発物質として、タール系のナフタレン油を用いる。タール系のナフタレン油は、石炭を乾留することによって得られるものであり、通常数%程度のタール酸を含む。

【0015】本発明の製造法では、まず、このタール系ナフタレン油中に含有されているタール酸を抽出する。この工程は、従来は水酸化ナトリウムを使用していたが、本発明では、水酸化カリウムを使用する。

【0016】本発明において、タール酸の抽出に水酸化カリウムを使用する理由は、コルベ・シュミット反応の原料であるフェノールカリウムと置換フェノールカリウム類を、この工程で得るためである。すなわち、本発明では、抽出したタール酸カリウムを一旦遊離のタール酸とした後にクレゾール酸を得るのではなく、そのまま（タール酸カリウムのまま）コルベ・シュミット反応に供するのである。このような方法を採用することによる経済的メリットは大きい。

【0017】このタール酸抽出時の水酸化カリウム水溶液の水酸化カリウム濃度は10～80wt%である。この濃度は、高い程、後工程で脱水すべき水量が少なくなるので有利であるが、水酸化カリウム濃度の上昇に伴って水系の粘度も上昇するために、抽出効率が低下すると共に、抽出液中の未反応（タール酸と反応していない）カリウム量が増大することになる。従って、タール酸の抽出に用いる水酸化カリウム水溶液中の水酸化カリウム濃度は、40～50wt%が効率的で好ましい。

【0018】また、水酸化カリウム水溶液の使用量は、タール酸の抽出率を高めるために、ナフタレン油中のタール酸量（モル）に対してアルカリ分（カリウム）が1.1～1.2倍モルとなる量とすることが好ましい。

【0019】抽出時の温度、時間、装置類に関しては、特に限定されず、常法に従って行なうことが出来る。

【0020】抽出処理後のタール酸カリウムの水溶液には、前記工程で使用した過剰の水酸化カリウムが残存する。ここで、例えば理論量のアルカリ（水酸化カリウム）を使用したとしても、100%の反応率を達成することは技術的に不可能であるので、タール酸カリウムの水溶液中には、少なからず水酸化カリ

um offers production method of the p-hydroxybenzoic acid which designates that it includes 3rd step which produces the p-hydroxybenzoic acid as feature.

[0014] Below, this invention is explained in detail. This invention uses naphthalene oil of tar type as starting substance. naphthalene oil of tar type is something which is acquired by dry distillation of coal, tar acid of several % extent is usually included.

[0015] With production method of this invention, tar acid which first, is contained in this tar naphthalene oil is extracted. This step had used sodium hydroxide until recently, but with this invention, the potassium hydroxide is used.

[0016] Regarding to this invention, reason which uses potassium hydroxide for extraction of tar acid is in order to obtain phenol potassium and substituted phenol potassium which, are starting material of Kolbe-Schmitt reaction, with this step. With namely, this invention, after designating tar acid potassium which is extracted as the free tar acid once it is not to obtain cresol acid, that way it offers to (tar acid potassium is way) Kolbe-Schmitt reaction. economic merit due to adopting this kind of method is large.

[0017] Potassium hydroxide concentration of potassium hydroxide aqueous solution of this tar acid extraction time is 10 to 80 wt%. Because as for this concentration, water amount which dehydration it should decrease with high extent and postprocessing, it is profitable, but as the extraction efficiency decreases because also viscosity of water-based rises attendant upon rise of potassium hydroxide concentration, it means that unreacted (It has not reacted with tar acid.) amount of potassium in the extracted liquid increases. Therefore, as for potassium hydroxide concentration in potassium hydroxide aqueous solution which is used for the extraction of tar acid, 40 to 50 wt% being efficient, it is desirable.

[0018] In addition, as for amount used of potassium hydroxide aqueous solution, in order to raise the extraction ratio of tar acid, it is desirable to make quantity where the alkali fraction (potassium) becomes 1.1 to 1.2 times mole vis-a-vis tar amount of acid (mole) in naphthalene oil.

[0019] Temperature when extracting, time, in regard to equipment, especially it is not limited, follows to conventional method and can do.

[0020] Potassium hydroxide of excess which is used with aforementioned step remains in aqueous solution of tar acid potassium after extraction. Here, to compare, assuming that alkali (potassium hydroxide) of theoretical amount was used, because fact that it

ウムが残存することになる。

【0021】この残存する水酸化カリウムは、コルベ・シュミット反応の際にパラオキシ安息香酸の収率低下を招く。これを防ぐために、本発明では、次の工程において、残存する水酸化カリウムを実質的にゼロとするに足る量のフェノールおよび／または置換フェノール類を、タール酸カリウムの水溶液に添加する。

【0022】ここで添加するフェノールおよび／または置換フェノール類は、例えば、タール酸カリウムの炭酸化反応で副生する遊離のフェノール類を循環使用すればよい。しかし、副生フェノール類を循環使用することが本発明の目的ではないので、外部購入のフェノール、クレゾール等を添加しても一向にさしつかえない。

【0023】なお、置換フェノール類とは、置換基を有するフェノールを指し、例えば、クレゾール異性体、キシレノール異性体などのアルキル置換フェノールや、ハロゲン置換フェノール類、フェニル置換フェノール類が挙げられる。

【0024】また、添加するフェノールと置換フェノールとの量比（モル比）を調整することもできる。

【0025】次いで、タール酸カリウムの水溶液に液状炭化水素類を添加し、その後、共沸脱水処理（脱水工程1）を行なう。

【0026】本発明では、液状炭化水素類として、芳香族および脂肪族のいずれの液状炭化水素も用いることができるが、安価であり、好適なものとして、灯油、軽油および重油を例示できる。

【0027】灯油、軽油を使用する場合、それらは、特に沸点調節を行なったものである必要はなく、炭素数9～25の脂肪族炭化水素（沸点範囲が150～400℃）から構成される市販品を使用すればよい。共沸脱水に利用されるのは、主に、炭素数9～12の成分（沸点範囲が150～220℃）であり、これらは、灯油、軽油中に約17wt%含まれている。なお、軽油と一部重油を含むディーゼル油も、この工程に用いることができる。

【0028】タール酸カリウムの水溶液に添加する液状炭化水素類の量は、この工程（脱水工程1）および必要により次の脱水工程（脱水工程2）を経た後に行なわれる炭酸化反応時のスラリー状物質の固形分濃度を考慮して決定する必要があるが、

achieves reaction ratio of 100 % is impossible in technically, in aqueous solution of tar acid potassium, it means that potassium hydroxide remains little.

【0021】 This potassium hydroxide which remains cause s yield reduction of p-hydroxybenzoic acid case of the Kolbe-Schmitt reaction. In order to prevent this, with this invention, potassium hydroxide which remains in the following step, substantially is designated as zero adds the phenol and/or substituted phenol of quantity which is enough, to aqueous solution of tar acid potassium.

【0022】 Free phenols which by-production is done recycle it should have done the phenol and/or substituted phenol which are added here, with carbonation of for example tar acid potassium. But, because what by-production phenols recycle is done is not object of the this invention, adding phenol and cresol etc of outside purchase, absolutely, there is not an inconvenience.

【0023】 Furthermore, substituted phenol, it points to p phenol which possesses the substituent, can list for example cresol isomer, xylene isomer or other alkyl substituted phenol and halogen substituted phenols and phenyl substituted phenol.

【0024】 In addition, it can also adjust weight ratio (mole ratio) of phenol and substituted phenol which are added.

【0025】 Next, liquid hydrocarbons is added to aqueous solution of tar acid potassium, after that, azeotropic boiling dehydration (dehydration process 1) is done.

【0026】 With this invention, you can use each liquid hydrocarbon of aromatic and aliphatic as the liquid hydrocarbons,, but it is a inexpensive, it makes preferred ones, can illustrate the illuminating oil, light oil and heavy oil.

【0027】 When illuminating oil and gas oil are used, those do not have necessity to be something which did especially boiling point adjustment and if should have used commercial product which is formed from carbon number 9 to 25 aliphatic hydrocarbon (boiling point range 150 to 400 °C). Fact that it is utilized in azeotropic boiling dehydration, mainly, is component (boiling point range 150 to 220 °C) of the carbon number 9 to 12, these, approximately 17 wt% are included in illuminating oil and the gas oil. Furthermore, you can use also diesel oil which includes gas oil and the part heavy oil, for this step.

【0028】 Quantity of liquid state hydrocarbons which is added to aqueous solution of tar acid potassium after passing following dehydration process (dehydration process 2) this step (dehydration process 1) and in

例えば、灯油、軽油、重油を用いる場合、タール酸カリウムの水溶液に対して約2.5～5.5倍重量用いるのが好ましい。この範囲の使用量ならば、共沸脱水時に必要な炭素数9～12の炭化水素成分も、十分量を確保することが出来る。

【0029】なお、液状炭化水素類は、この共沸脱水処理（脱水工程1）、及び、炭酸化反応後のパラオキシ安息香酸の回収工程でえられる液状炭化水素類を循環使用するのが経済的である。

【0030】本発明では、この共沸脱水処理（脱水工程1）において、留出温度が100℃となるまでの間に、ほとんどの水分と液状炭化水素類の一部（例えば市販のディーゼル油を用いた場合には、主に炭素数が9～12の成分）が共沸関係により留出する。しかし、共沸脱水処理のみでは脱水が不十分な場合や、より高収率を求める場合には、引続き加熱脱水を行ない、操作温度を上昇させ、最終的に炭酸化反応温度に近づける工程を加えるのが好ましい。

【0031】この間（100℃を超え、炭酸化反応温度付近となるまでの間）にも、少量の水分と液状炭化水素類の一部（例えば市販のディーゼル油を用いた場合には、主に炭素数が12～14の成分）が留出する。この間に留出する水分には、タール酸カリウムと結合していた水も含まれる。そして、残留物は、タール酸カリウムと液状炭化水素類中の成分とを含むスラリー状物質となる。

【0032】この完全脱水処理（脱水工程2）の時間は、減圧度や装置上の攪拌効率にもよるが、概ね、30～120分間で目的を達成出来る。

【0033】本発明では、この前段階で均一系スラリー状態を形成せしめているので、この工程における熱の伝導性は高く、従って、容易に脱水効率を高めることが出来る。

【0034】ここで脱水処理が不十分な場合は、水分の影響で、パラオキシ安息香酸の収率が低下してしまう。

【0035】本発明では、前記共沸脱水処理およびこの完全脱水処理を、不活性雰囲気下、好ましくは窒素気流下で行なう。

accordance with necessary, considering solid component concentration of slurry at time of carbonation which is done, has necessity to decide, but when for example illuminating oil, the gas oil and heavy oil are used, approximately 2.5 to 5.5 times weight it is desirable vis-a-vis aqueous solution of tar acid potassium to use. If it is a amount used of this range, to guarantee sufficient amount it is possible also hydrocarbon component of carbon number 9 to 12 which is necessary at time of the azeotropic boiling dehydration.

[0029] Furthermore, as for liquid hydrocarbons, this a zeotropic boiling dehydration (dehydration process 1), what recycle it does the liquid hydrocarbons which is obtained with recovery step of p-hydroxybenzoic acid after and carbonation is economic.

[0030] With this invention, until distillation temperature becomes 100 °C in this azeotropic boiling dehydration (dehydration process 1), between, it is with which moisture and part (When for example commercial diesel oil is used, mainly carbon number component of 9 to 12) of liquid hydrocarbons you distill with azeotropic relationship. But, with only azeotropic boiling dehydration dehydration in case of insufficient and, from when the high yield is sought, thermal dehydration is done continuously, it is desirable to add step which rising, brings close operating temperature to finally carbonation temperature.

[0031] Moisture of trace and part (When for example commercial diesel oil is used, mainly carbon number component of 12 to 14) of liquid carbonizing water distill even in (Until it exceeds 100 °C, becomes carbonation temperature vicinity between) at this time. Also water which has been connected with tar acid potassium is included in the moisture which at this of time is distilled. And, residue becomes slurry which includes component in tar acid potassium and liquid hydrocarbons.

[0032] Time of this complete dehydration (dehydration process 2) depends on also stirring efficiency on degree of vacuum and the equipment, but in general, objective can be achieved with 30 to 120 min.

[0033] Because with this invention, homogeneous system slurry state is formed with this for stage, as for the conductivity of heat in this step to be high, therefore, it is possible to raise dewatering efficiency easily.

[0034] Here dehydration in case of insufficient, with influence of moisture, the yield of p-hydroxybenzoic acid decreases.

[0035] With this invention, aforementioned azeotropic boiling dehydration and this complete dehydration,

これは、脱水処理時に空気が混入すると、着色が進行し、最終的に回収されるパラオキシ安息香酸の色調の品質劣化を招くこととなるためである。また、着色した場合には、パラオキシ安息香酸の回収工程で特別脱色を行わねばならず、その場合は、回収工程が煩雑となり、コスト増となるためである。

【0036】脱水が終了した後、タール酸カリウムは炭酸化される。この際、すなわち前記した脱水工程終了後において、芳香族化合物を含むスラリー状物質は、その固形分濃度が15～25wt%に調整されていることが好ましい。

【0037】このスラリー状物質の固形分濃度は、炭酸化反応の反応系および反応温度を均一化するために規定されたものである。固形分濃度が25wt%を越えると、反応系が不均一となり、反応時間の増加、パラオキシ安息香酸の収率低下を招き、逆に、15wt%未満では、生産性が低下するので、経済的に好ましくない。

【0038】タール酸カリウムの炭酸化反応の反応温度は230～450℃である。230℃未満で反応を行なわせると、副生物のサリチル酸の生成が増加し、一方、450℃超で反応を行なわせると、生成したパラオキシ安息香酸の分解が進行し、いずれもパラオキシ安息香酸の収率が低下する。

【0039】また、炭酸化反応の際の炭酸ガスの圧力は、常圧ないし加圧状態とすればよいが、副生物の生成を抑制する上で、常圧～6Kg/cm<sup>2</sup>(G)が好ましい。

【0040】このようにして、タール系ナフタレン油を出発物質として、パラオキシ安息香酸を含む反応混合物を得たら、常法に従って、パラオキシ安息香酸を単離精製すればよい。

【0041】

【実施例】以下に、実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0042】(実施例1)タール酸(フェノール/クレゾール類/キシレノール類=2.5/2.0/0.5を含むもの)5重量部(以下、数値は重量部を示す)を含有するタール系ナフタレン油1.000部に対して、50wt%水酸化カリウム水溶液67.2部を加え、70℃で抽出を行ない、タール酸カリウム水溶液107.2部を得た。このタール酸カリウム水溶液を耐圧容器に移し、残存する水酸化カリウムと等モルに相当す

are done under inert atmosphere and under preferably nitrogen stream. It means with to cause degradation of quality of color of p-hydroxybenzoic acid which as for this, when air mixes at time of dehydration, coloration advances, is because finally recovers. In addition, when it colors, special decoloration must be done with the recovery step of p-hydroxybenzoic acid, in that case, is because recovery step becomes complicated, becomes cost increase.

[0036] After dehydration ends, tar acid potassium is done carbonation. In this case, namely as for slurry which includes aromatic compound before in after dehydration process ending which was inscribed, it is desirable for the solid component concentration to be adjusted 15 to 25 wt%.

[0037] Solid component concentration of this slurry is something which is stipulated in order to make uniform to do reaction system and reaction temperature of carbonation. When solid component concentration exceeds 25 wt%, reaction system to become nonuniform, to cause yield reduction of increase and p-hydroxybenzoic acid of reaction time, because conversely, under 15 wt%, productivity decreases, it is not desirable in economic.

[0038] Reaction temperature of carbonation of tar acid potassium is 230 to 450 °C. When it reacts under 230 °C line, formation of salicylic acid of the by-product increases, when on one hand, 450 °C with it reacts super line, disassembly of p-hydroxybenzoic acid which is formed advances, in each case the yield of p-hydroxybenzoic acid decreases.

[0039] In addition, case of carbonation pressure of carbon dioxide gas ambient pressure or the pressurized state it should have made, but when controlling formation of the by-product, ambient pressure to 6 kg/cm<sup>2</sup> (G) is desirable.

[0040] This way, with tar naphthalene oil as starting substance, when reaction mixture which includes p-hydroxybenzoic acid is acquired, following to conventional method, isolation and purification should have done p-hydroxybenzoic acid.

[0041]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained concretely with Working Example.

[0042] (Working Example 1) It extracted with 70 °C vis-a-vis tar naphthalene oil 1,000 part which contains the tar acid (Those which include phenol / cresol / xyleneol = 2.5/2.0/0.5. ) 5 parts by weight (Below, numerical value shows parts by weight. ), including 50 wt% potassium hydroxide aqueous solution 67.2 part, acquired tar acid potassium



る量(22.7部)のクレゾール類(フェノール/クレゾール類/キシレノール類=4.5/14/4.2の構成)を添加した。次に、軽油37.1部を添加し、続いて、窒素気流下に、攪拌しながら加熱を行なった。留出温度100℃までに、水3.7部と軽油2.7部が留去された。引き続き加熱を行ない、250℃に1時間保持して脱水処理を終えた。この間に、水8.9部と軽油9.2部が留去された。この際のスラリーの固形分濃度は25wt%であった。次いで、窒素ガスを炭酸ガスに代え、密閉状態で反応圧力を3kg/cm<sup>2</sup>(G)として、300℃で1時間反応させた。反応終了後、反応混合物を冷却し、水30.0部を加え、水に不溶の軽油を分離除去した。得られた水相に塩酸を加えて酸性にすると、パラオキシ安息香酸26.6部が得られた。副生サリチル酸の量は0.3部であった。

(実施例2) 実施例1と同じナフタレン油80.0部に対して、40wt%水酸化カリウム水溶液6.7部を加え、同様に抽出操作を行なった。得られたタール酸カリウム水溶液9.8部に、1.8部のクレゾール類(組成は実施例1と同じ)と、45.0部の軽油を添加した。次に、窒素気流下に、攪拌しながら加熱を行なった。留出温度100℃までに、水3.7部と軽油3.1部が留去された。引き続き加熱を行ない、230℃に2時間保持して脱水処理を終えた。この間に、水1.3部と軽油5.0部が留去された。この際のスラリーの固形分濃度は15wt%であった。次いで、窒素ガスを炭酸ガスに代え、260℃に昇温して、2時間反応を行なった。この間、反応容器に取付けた冷却器により、反応中に発生する有機物質の蒸気は、全て反応容器中に戻した。反応終了後、反応混合物を冷却し、水30.0部を加え、水に不溶の軽油を分離除去した。得られた水相に塩酸を加えて酸性にすると、パラオキシ安息香酸28.2部が得られた。副生サリチル酸の量は0.2部であった。

【0043】

【発明の効果】本発明により、樹脂原料等として有用なパラオキシ安息香酸の製造法であって、工程が単純であり、安価にパラオキシ安息香酸を製造することが可能な方法が提供される。より具体的に述べると、本発明は、出発物質としてナフタレン油を使用し、また、その製造法は、タール系ナフタレン油中の

aqueous solution 107.2 part. This tar acid potassium aqueous solution was moved to pressure resistant vessel, cresol (Constitution of phenol / cresol / xyleneol =4.5/14/4.2) of quantitative (22.7 part) which is suitable to potassium hydroxide and equimole which remain were added. While next, adding light oil 37.1 part, continuously, under nitrogen stream, agitating it heated. Water 3.7 part and light oil 2.7 part were removed to distillation temperature 100 °C. Continuously it heated, 1 hour kept in 250 °C and finished the dehydration. At this of time, water 8.9 part and light oil 9.2 part were removed. In this case solid component concentration of slurry was 25 wt%. Next, it replaced nitrogen gas to carbon dioxide gas, with sealed state 1 hour it reacted with 300 °C with reaction pressure as 3 kg/cm<sup>2</sup> (G). After reaction termination, reaction mixture was cooled, light oil of insoluble these separation and removal was done in water including water 30.0 part. When in aqueous phase which is acquired it makes acidity including hydrochloric acid, p-hydroxybenzoic acid 26.6 part acquired. Quantity of by-production salicylic acid was 0.3 part.

(Working Example 2) Vis-a-vis same naphthalene oil 80.0 part as Working Example 1, including 40 wt% potassium hydroxide aqueous solution 6.7 part, extraction operation was done in same way. in tar acid potassium aqueous solution 9.8 part which is acquired, cresol of 1.8 part (As for composition Working Example 1 same) with, gas oil of 45.0 part was added. While next, under nitrogen stream, agitating, it heated. Water 3.7 part and gas oil 3.1 section were removed to distillation temperature 100 °C. Continuously it heated, 2 hours kept in 230 °C and finished the dehydration. At this of time, water 1.3 part and gas oil 5.0 part were removed. In this case solid component concentration of slurry was 15 wt%. Next, it replaced nitrogen gas to carbon dioxide gas, temperature rise did in 260 °C, reacted 2 hours. While reacting you reset vapor of organic substance which occurs at this of time, due to cooling apparatus which is installed in reactor, in all reactor. After reaction termination, reaction mixture was cooled, gas oil of insoluble these separation and removal was done in water including water 30.0 part. When in aqueous phase which is acquired it makes acidity including hydrochloric acid, p-hydroxybenzoic acid 28.2 part acquired. Quantity of by-production salicylic acid was 0.2 part.

[0043]

[Effects of the Invention] Being a production method of useful p-hydroxybenzoic acid with this invention, as resin starting material etc, steps are simple, method whose it is possible to produce p-hydroxybenzoic acid in the inexpensive, is offered. From you express concretely

タール酸を抽出するに際し、水酸化カリウム水溶液を使用し、次いで、得られたタール酸カリウムの水溶液にフェノールおよび／または置換フェノール類と液状炭化水素類とを添加した後、共沸脱水等で水分を完全に除去し、残留した液状炭化水素類とタール酸カリウムとを含むスラリー状物質を炭酸ガスと反応させるという単純で効率的なプロセスからなるから、本発明により、パラオキシ安息香酸を安価に製造できるようになる。また、本発明は、全ての工程を、液-液状態または液-固のスラリー状態で行なうので、連続式の装置化も可能であり、従って、本発明によれば、生産性が向上する。

when, As for this invention, naphthalene oil is used as starting substance, In addition, As for production method, tar acid in tar naphthalene oil is extracted when, To use potassium hydroxide aqueous solution, after adding phenol and/or substituted phenol and with liquid state hydrocarbons in the aqueous solution of tar acid potassium which next, is acquired, to remove completely moisture with such as azeotropic boiling dehydration, because slurry which includes liquid state hydrocarbons and tar acid potassium which remain it consists of effective process with simple that, reacts with carbon dioxide gas, it reaches point where the p-hydroxybenzoic acid can be produced in inexpensive with this invention. In addition, because all step, it does this invention, with liquid-liquid state or liquid - hard slurry state, also equipment conversion of continuous system is possible, therefore, according to this invention, productivity improves.